

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-308831

(P2000-308831A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 29/068		B 0 1 J 29/068	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/44	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/44		29/72	A 4 G 0 6 9
29/72		F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
審査請求 有 請求項の数14 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平11-370584

(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(31)優先権主張番号 98-64109

(32)優先日 平成10年12月31日(1998.12.31)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 500005228

ジェダンボッインハングッフアファクヨン
グソ

大韓民国、305-343、デジョンガンヨク
シ、ユソング、ジャンドン100

(72)発明者 バク サンウン

大韓民国、デジョンガンヨクシ、ユソ
グ、ウォウンドン99、ハンビットアパート
133-201

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱窒触媒の製造方法

(57)【要約】

【課題】 既存の触媒より活性が2倍以上向上した脱窒触媒を開発することを課題とする。

【解決手段】 担体としてのゼオライトに脱窒触媒活性貴金属成分を担持さす前に、担体を分子量50~450の有機化合物で充填処理することを特徴とする脱窒触媒の製造方法により、上記の課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体としてのゼオライトに脱窒触媒活性貴金属成分を担持さす前に、担体を分子量50～450の有機化合物で充填処理することを特徴とする脱窒触媒の製造方法。

【請求項2】 有機化合物が、イソプロピル、sec-ブチルまたは tert-ペンチル基を有するアルコール、第1～3級アミンおよび第4級アミン塩、またはキノン類から選択される請求項1に記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項3】 有機化合物が、sec-ブチルアルコールまたはテトライソプロピルアンモニウムヒドロキシドである請求項1または2に記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項4】 担体への有機化合物の充填処理が、所望の有機化合物が溶解された溶液にゼオライトを入れ、ゼオライトの細孔内に有機化合物が含まれるように4～5時間放置し、次いでゼオライトの表面に残っている有機化合物を水で洗浄することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項5】 脱窒触媒活性貴金属成分が、白金、パラジウムおよび金のような周期表第8族および第1B族から選択された一種または二種以上の貴金属成分である請求項1～4のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項6】 2種の貴金属成分を混合(AxBy)する場合、xが0.5～0.99であり、yが0.01～0.5であり、Aがパラジウム、白金または金であり、Bがロジウムまたはイリジウムである請求項1～5のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項7】 ゼオライトが、Si/Alの比が10～100の組成比であり、BEA、MFIまたはUSY構造を有するH-形である請求項1～6のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項8】 脱窒触媒活性貴金属成分の担持量が乾燥状態の脱窒触媒の全重量を基準として0.3～2.0%であり、有機化合物の充填処理量がゼオライト骨格を成すAl1モルに対して0.5～5モルであり、有機化合物がゼオライト細孔の体積に相当する量の溶液の形態である請求項1～7のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項9】 脱窒触媒活性貴金属成分と共に、チタン、バナジウムおよびセリウムの酸化物のような転移金属または希土類金属を乾燥状態の脱窒触媒の全重量を基準として0.5～5.0重量%をさらに担持さす請求項1～8のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項10】 担体への脱窒触媒活性貴金属成分の担持が、脱窒触媒活性貴金属成分を溶媒に溶解した溶液にゼオライトを入れ、50～70℃で1～4時間接触させた後、真空蒸発法で溶媒を除去することを特徴とする含浸法で行われる請求項1～9のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項11】 担体への脱窒触媒活性貴金属成分の担持が、脱窒触媒活性貴金属成分を溶媒に溶解した溶液にゼオライトを入れ、12～24時間イオン交換した後、蒸留水で洗浄乾燥することを特徴とするイオン交換法で行われる請求項1～9のいずれか1つに記載の脱窒触媒の製造方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1つに記載の方法により製造される脱窒触媒。

【請求項13】 請求項12に記載の脱窒触媒を400～600℃の酸素雰囲気中で焼成処理して活性化した後、窒素酸化物：天然ガス：酸素の混合体積比が1：(0.1～10)：(10～1000)であり、10,000～50,000h⁻¹の空間流速で窒素酸化物を選択的に還元除去することを特徴とする窒素酸化物の選択的還元除去方法。

【請求項14】 請求項12に記載の脱窒触媒がガスタービンまたはボイラーの固定源またはリンバーン自動車の移動源に装着された脱窒触媒システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過剰の酸素条件下で排出される窒素酸化物が選択的に還元除去できる脱窒触媒活性貴金属担持ゼオライト系触媒の新規な製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、ゼオライト細孔を保護し得る有機化合物を予め細孔内に充填した状態で脱窒触媒活性貴金属成分を担持さすことによって、高活性脱窒触媒の設計に必須の貴金属成分をゼオライト細孔の好適な位置に担持することができる脱窒触媒の製造方法に関する。

【0002】このような新しい方法によって製造した脱窒触媒は、ゼオライト細孔を保護しない状態で脱窒触媒活性貴金属成分を従来の含浸法で担持した脱窒触媒に比べて高い脱窒活性を有する。すなわち、過剰の酸素雰囲気下においても天然ガスを還元剤として高い活性をもって窒素酸化物を選択的に還元除去することができる。したがって、このような脱窒触媒は、ガスタービンやボイラーなどのような固定源およびリンバーンエンジンのような移動源のように過剰の酸素を含有する排出ガスから窒素酸化物を選択的に除去するのに有用である。

【0003】本発明は、様々な脱窒技術分野において、過剰の酸素雰囲気下で排出される窒素酸化物を、安価で安全な炭化水素を還元剤として選択的に還元除去する脱窒触媒技術、より詳しくは、炭化水素を還元剤とした窒素酸化物の還元触媒中において、最も経済性のよい天然ガスを還元剤とした高活性還元触媒の開発をその対象としている。

【0004】

【従来の技術】天然ガスは85%以上が非常に安定な炭化水素であるメタンからなるので、還元剤として利用するためには450℃以上の高い反応温度が要求され、白

金、パラジウム、コバルトおよびガリウムなどのように限られた触媒だけが反応活性を示すことが知られている。

【0005】アルモール(Armor)らは、コバルトイオン交換されたCo-ZSM-5触媒でメタンを還元剤として窒素酸化物が選択的に還元できることを報告した(Y.LiおよびJ.Armor, Appl.Catal. B1 (1992) L31参照)。

【0006】この報告以来、炭化水素の活性化温度が脱窒活性および反応温度と密接な関係にあることを認識し、希薄燃焼条件で高いメタン酸化活性を有する白金、パラジウムなどの貴金属が担持された触媒を脱窒触媒として活用しようとする研究が活発に行なわれてきた(例えば、Y.NishizakaおよびM.Misono, Chemistry Letter 2237 (1994)ならびにJ.H.LeeおよびD.L.Trimm, Fuel Processing Tech. 42 (1995) 339参照)。

【0007】これらの貴金属触媒はアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアおよびゼオライトなどのような様々な担体に担持され使用されているが、担体によっては非常に異なる特性を示している。すなわち、アルミナ、シリカ、ジルコニアおよびチタニアなどの微細細孔を有しない担体に担持された触媒の場合では、酸素が3%以上存在する過剰の酸素雰囲気下で脱窒活性が非常に低い特性を示す。一方、一定の大きさの微細細孔を有するゼオライトに担持された触媒の場合では、過剰の酸素雰囲気下においても高い脱窒活性を維持する特性を示す(R.BurchおよびA.Ramli, Appl.Catal. B15 (1998) 49参照)。

【0008】したがって、ガスタービンやボイラーなどのような固定源またはリンバーンエンジンのような移動源のような過剰の酸素を含有する排出ガスの脱窒に有用な貴金属担持ゼオライト触媒の重要性がさらに高まっている。したがって、白金、パラジウムおよびロジウムなどの脱窒触媒活性貴金属をゼオライトに担持した脱窒触媒およびこれらの脱窒触媒を利用した脱窒工程などが多数発表されている。

【0009】カネサカ(Kanesaka)らは、第一層に白金、パラジウム、ロジウムなどが担持されたアルミナ触媒を置き、第二層に銅またはコバルトがイオン交換されたZSM-5、モーデナイト(mordenite)、フェリエライト(ferrierite)などの触媒を置く場合、リンバーンエンジンから放出される排ガスを浄化するのに非常に優れた性能を示すことを報告した[米国特許第5,427,989号(1995)参照]。

【0010】アベ(Abe)らは、熱安定性を高めるために白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を高いシリカ含量(Si/Al>40)を有するゼオライトに担持した後、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカなどと混合して触媒として使用し、排出ガスの浄化のためにこれらの活性成分をモノリスキャリアー(monolithcarrier)にコーティングして使用できることを報告した(米国

特許第5,164,350号(1992)参照)。

【0011】さらに、オシマ(Oshima)らは、白金がイオン交換されたゼオライト触媒を利用し、水素を還元剤として内燃機関から放出される窒素酸化物を100~150℃の低い温度で除去する触媒工程を提案し、水素供給のためにメタノールから水素を発生することができるCu-Ni-Cr/アルミナ改質システムを脱窒触媒工程と共に提案した(米国特許第5,412,946号(1995)参照)。

10 【0012】最近、ガードナー(Gardner)らが発表した結果によれば、白金、パラジウムまたはこれらの混合金属を、チタン、ジルコニウムなどのような金属水化物にドーピングした触媒は、過剰の酸素雰囲気下においても非常に高い脱窒活性を示し、これらにアルカリまたはアルカリ土金属をさらに添加した触媒は、性能がより向上することがわかっている(米国特許第5,830,421号(1998)参照)。

20 【0013】Hepburらは、コバルト、銅、白金、金および銀などが担持されたゼオライトまたは耐熱性金属酸化物の脱窒触媒に、NO_xをトラップし得る機能を追加して脱窒性能を向上させた。すなわち、リンバーンエンジンから排出される排ガスを脱窒触媒と接触する前にNO_xを吸着し得る貴金属担持多孔性物質を配置して、脱窒性能を向上させた(米国特許第5,727,385号(1998)参照)。

30 【0014】以上、検討したように貴金属を担持した脱窒触媒は、それ自体だけでは触媒機能が単純で、過剰の酸素雰囲気下に存在する希薄の窒素酸化物を効果的に除去することが難しいので、ゼオライトなどのような多孔性担体の利用、NO_xをトラップする吸着機能の付与、および炭化水素の酸化のため、触媒および窒素酸化物の還元触媒を結合したハイブリッド形触媒が開発されるに到っている。これらの方法を通じて様々な触媒性能が向上したが、触媒活性の向上など、改善の余地が多く残っている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、既存の触媒より活性が2倍以上向上した脱窒触媒を開発することを課題とする。

40 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明では、貴金属成分などをゼオライト担体に担持するために、上記の先行技術で用いられる単純な含浸またはイオン交換法でない新しい概念の担持方法を利用した。

50 【0017】本発明の方法でゼオライトに貴金属成分を担持させる場合には、従来の方法に比べて、高価な貴金属成分などをゼオライト細孔の周囲に正確に高分散することができるという長所がある。このように貴金属成分が担持される位置が調節されて担持された触媒は、脱窒触媒としての効率が優れ、過剰の酸素雰囲気下においても

既存の触媒に比べて2倍以上向上した触媒活性を示す。

【0018】本発明において「脱窒触媒」とは、具体的には窒素酸化物を過剰の酸素の存在下で天然ガスを還元剤として選択的に還元除去することができる触媒を意味する。

【0019】本発明は、朴尚彦およびMisonoらが発明した脱窒触媒における2機能性触媒(bifunctional catalyst)の概念に基づく。すなわち、炭化水素を酸化する機能を有する触媒成分と、活性化された炭化水素と反応して窒素酸化物が還元できる触媒成分が共存する場合に、相乗効果を奏し、触媒活性が向上して効率的な脱窒触媒が得られるという原理に基づいている(S.-E.Park, React. Kinet. Catal. Lett. 57 (1996) 339, J.-Y.Yan, H. H.Kung, W.M.H.SachtlerおよびM.C.Kung, J.Catal. 157 (1998) 294ならびにC.Descorme, P.Gelin, C.lecuyer およびM.Primet, J.Catal. 177 (1998) 352参照)。

【0020】しかし、まだ2機能の触媒能を適当に結合し得る方法は提示されない。現在のところ、酸化能の優れた貴金属成分と窒素酸化物の還元能力を有するイオン交換されたゼオライト触媒などを物理的に混合するか、あるいは過剰の貴金属触媒成分を担持する方法を利用しているにすぎない(韓国特許出願第96-0956号およびM.Misono, Cattech June (1998) 53参照)。しかしながら、これらの方法では、2機能の触媒能を結合するのに効果的ではない。

【0021】したがって、本発明では、ゼオライト細孔内に添加する有機化合物の量を調節することにより、各々の触媒成分などを所定の割合で、かつ分子レベルで結合させて、高選択度および高活性を要求する多機能の脱窒触媒を製造する。すなわち、本発明は、還元剤としての使用が最も難しいとされるメタンを還元剤として用いることができ、かつ400℃以下の低い温度でも既存の触媒より2倍以上高い反応活性を有する触媒を提供するものである。

【0022】かくして、本発明によれば、担体としてのゼオライトに脱窒触媒活性貴金属成分を担持さす前に、担体を分子量50～450の有機化合物で充填処理することを特徴とする脱窒触媒の製造方法が提供される。

【0023】本発明によれば、ゼオライト細孔を保護し得る有機化合物を予め細孔内に充填した状態で脱窒触媒活性貴金属成分を担持さすことによって、高活性脱窒触媒の設計に必須の貴金属成分をゼオライト細孔の好適な位置に担持することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる脱窒触媒活性貴金属成分(以下、「貴金属成分」と称する)としては、白金、パラジウム、ロジウムおよび金などのような周期表第8族および第1B族から選択された一種または二種以上の貴金属成分が挙げられる。2種の貴金属成分を混合($A \times B y$)する場合、 x が0.5～0.99であ

り、 y が0.01～0.5であるのが好ましい。ここで、 A がパラジウム、白金または金であり、 B がロジウムまたはイリジウムであるのが特に好ましい。

【0025】貴金属成分の担持量は、乾燥状態の触媒の全重量を基準として0.3～2.0重量%であるのが好ましい。

【0026】有機化合物としては、炭素数3～5の分岐鎖状のアルキル基、好ましくは、イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチルまたはtert-ペンチル基を有するアルコール、第1～3級アミンおよび第4級アミン塩のような脂肪族アルコール類および脂肪族アミン類、ならびにベンゾキノンのような芳香族キノン類が挙げられる。

【0027】脂肪族アルコールとしては、イソプロピルアルコール、sec-ブチルアルコールおよびtert-ペンチルアルコールが挙げられ、脂肪族アミンとしては、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ペンチルアミンのような第1級アミン、ジイソプロピルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-tert-ペンチルアミンのような第2級アミン、トリイソプロピルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-tert-ペンチルアミンのような第3級アミンが挙げられる。

【0028】また、第4級アミン塩としては、上記の第3級アミンのヒドロキッドまたはハライド(例えば、Cl、Br、I)が挙げられる。より具体的には、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキッド(以下、「TPAOH」と称する)、テトラ-sec-ブチルアンモニウムヒドロキッド(以下、「TBAOH」と称する)およびテトラ-tert-ペンチルアンモニウムヒドロキッドのような水酸化物; テトライソプロピルアンモニウムクロリド、テトラ-sec-ブチルアンモニウムクロリドおよびテトラ-tert-ペンチルアンモニウムクロリドのような塩化物; テトライソプロピルアンモニウムブロミド(以下、「TPABr」と称する)、テトラ-sec-ブチルアンモニウムブロミド(以下、「TBABr」と称する)およびテトラ-tert-ペンチルアンモニウムブロミドのような臭化物; テトライソプロピルアンモニウムヨージド、テトラ-sec-ブチルアンモニウムヨージドおよびテトラ-tert-ペンチルアンモニウムヨージドのような沃化物が挙げられる。

【0029】この発明に使用する有機化合物の中でも、sec-ブチルアルコール、イソプロピルアミン、TPAOH、TBAOH、TPABrおよびTBABrが特に好ましい。

【0030】有機化合物の充填処理量は、ゼオライト骨格を成すAl1モルに対して0.5～5モルであり、有機化合物がゼオライト細孔の体積に相当する量の溶液の形態であるのが好ましい。この有機化合物の溶液としては、有機化合物を含む水が好ましい。

【0031】具体的には、担体への有機化合物の充填処理は、次のように行なう。有機化合物が溶解された溶液

にゼオライトを入れ、ゼオライトの細孔内に有機化合物が含まれるように4〜5時間放置し、次いでゼオライトの表面に残っている有機化合物を水で洗浄する

【0032】本発明で用いられるゼオライトは、Si/AIの組成比が10〜100であり、BEA(β-ゼオライト)、MFI(H-ZSM-5)またはUSY構造[超安定(Ultrastable)H-Y]を有するH-形ゼオライトが特に好ましい。

【0033】貴金属成分と共に、チタン、バナジウムまたはセリウムなどの転移金属または希土類金属の酸化物を、乾燥状態の触媒の全重量を基準として0.5〜5.0重量%追加的に担持することができる。これらの転移金属または希土類金属は、触媒中で酸化物の形態で存在し、バナジウムおよびセリウムなどの金属酸化物は酸化能を向上することができ、チタニアなどの金属酸化物は担持された貴金属成分の分散度を高めることができる。

【0034】細孔が有機化合物で充填されたゼオライト担体に触媒活性貴金属成分などを0.1〜5重量%の範囲で担持する方法としては、含浸法およびイオン交換法が特に好ましい。

【0035】(1)含浸法

貴金属成分を溶解した溶液(10〜30ml/(g触媒))、望ましくは貴金属塩を含有する水溶液をゼオライト1g当たり5〜10mlの割合でゼオライトに入れ、50〜70℃で1〜4時間放置した後、常温で真空蒸発法、例えば、回転式真空乾燥機で溶媒を除去して乾燥することによって、貴金属成分をゼオライトに担持する。

【0036】(2)イオン交換法

貴金属成分を溶解した溶液(50〜1000ml/(g触媒))、望ましくは貴金属塩を含有する水溶液をゼオライト1g当たり300〜500倍の割合でゼオライトに入れ、12〜24時間イオン交換した後、蒸留水で洗浄したのち、乾燥することによって、貴金属成分をゼオライトに担持する。イオン交換された触媒は、過剰な溶媒に入れ、蒸留水で充分洗浄して外部についている貴金属塩を完全に除去する。

【0037】貴金属成分が担持された触媒は、100〜150℃で3〜5時間乾燥した後、400〜600℃の酸素雰囲気下で3〜6時間焼成して活性化する。焼成温度が400℃未満であるかまたは焼成時間が短いと貴金属成分などがゼオライト周囲に均一に分散されないため、脱窒活性が低下する。また、焼成温度が700℃を超えると、触媒の構造が破壊され、脱窒効率が低下する。

【0038】2種以上の貴金属成分を含有する触媒を製造する場合には、2種以上の貴金属成分を含有する溶液を作製し、上記含浸法と同じ方法でゼオライトに担持する。白金-パラジウム、白金-ロジウム、パラジウム-ロジウム、パラジウム-金などのように2種以上の活性金属を担持する場合、一種の成分のみを担持したときよ

りも高い触媒活性を示す。二種の貴金属成分の担持割合は0.1〜0.9モル比である。上記方法によって貴金属担持ゼオライト触媒を最終的に400〜600℃、酸素雰囲気下で焼成処理して活性化する。

【0039】本発明は、上記の方法によって製造された脱窒触媒を提供する。

【0040】活性化した脱窒触媒を使用して、窒素酸化物:天然ガス:酸素の混合ガスの(体積)比が1:(0.1〜1.0):(10〜1000)であり、10,000〜50,000h⁻¹の空間流速(GHSV)で窒素酸化物を選択的に還元して除去することができる。本発明で使用した脱窒触媒は反応物中の天然ガス:酸素の適正比は、1:20〜100であり、天然ガスが1以下になると活性が低下し、酸素が100以上であると、経済性が悪くなる。

【0041】天然ガスとしては脱窒反応で気相の状態であるC₁以上の炭化水素またはこれらの混合物が使用でき、その主成分としてはメタンが好ましい。ここで、天然ガスは窒素酸化物を還元する還元剤として作用する。

【0042】メタンを還元剤とした脱窒触媒の製造において、従来は多機能を与えるために互に異なる機能を有する触媒成分を物理的に混合する方法を使用したが、本発明ではこれらの方法の代わりに、上記のように、各々の機能を十分に維持した状態で分子レベルの混合ができる含浸またはイオン交換法を使用することにより、触媒の脱窒活性を向上した。

【0043】脱窒触媒の反応温度が400℃以下であると、天然ガスの活性化が行なわれないため触媒活性がなく、温度が600℃以上であると過剰に存在する酸素によって二酸化炭素に完全に酸化して脱窒活性が低下する。

【0044】例えば、本発明の触媒を酸素雰囲気下、400〜600℃で3時間活性化した後、流量調節器を通じて窒素酸化物、天然ガス、酸素およびヘリウムからなる混合ガスを10,000〜50,000h⁻¹の空間流速で注入し、400〜550℃で100時間、触媒活性を測定した場合には、85%以上の脱窒効率が得られる。

【0045】本発明は、上記の触媒をガスタービンまたはボイラーなどの固定源またはリンカーン自動車などの移動源に装着して、排気ガス中の窒素酸化物を還元除去できる脱窒触媒システムを提供する。

【0046】固定源と移動源に装着される本発明の脱窒触媒システムは、通常の排気ガス浄化触媒システムに使用する方法を利用して装着することができる。

【0047】

【実施例】本発明の脱窒触媒の製造方法および脱窒反応への適用を次の実施例および試験例によって詳しく説明するが、本発明の内容および範囲がこれらの実施例および試験例により制限されるものではない。

【0048】実施例1（パラジウムが担持された β -ゼオライト触媒の製造）

PdCl_2 をアンモニア水および水に溶解した後、真空蒸発法により β -ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ）に含浸した。細孔に PdCl_2 が担持されることを防ぐためにゼオライトの細孔を有機化合物で保護した状態で担持した。

【0049】すなわち、細孔を保護するために、0.5 Nのsec-ブチルアルコールを含む50 mlの水に、10 gの β -ゼオライトを入れた後、5時間攪拌した後、十分な蒸溜水で洗浄した。sec-ブチルアルコールが充填されたゼオライト担体は乾燥過程を経た後、0.165 gの PdCl_2 と40 mlの28重量%のアンモニア水とが共に溶解された200 mlの溶液に担体を入れ、常温で3時間攪拌した。充分攪拌した後、70℃で3時間、真空乾燥機により攪拌しながら乾燥して、1重量%のパラジウムが担持された β -ゼオライト触媒を製造した（以下、「1.0 Pd B/BEA」と称する）。製造した触媒を120℃で12時間乾燥した後、550℃で5時間、酸素雰囲気下で焼成した。

【0050】比較例1（細孔を保護するための有機化合物の不使用による比較）

β -ゼオライト細孔をsec-ブチルアルコールで保護しない状態でパラジウムを含浸した以外は実施例1と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、0.165 gの PdCl_2 と40 mlの28重量%のアンモニア水とが共に溶解された200 mlの溶液に10 gの β -ゼオライトのみを入れ、真空蒸発法で含浸した（以下、「1.0 Pd C/BEA」と称する）。乾燥および焼成方法は実施例1と同じ方法で実施した。

【0051】実施例2（細孔を保護するための有機化合物間の比較）

ゼオライトの細孔を保護するためのsec-ブチルアルコールの代わりにTPAOHを使用した以外は実施例1と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、細孔を保護するために、0.5 NのTPAOHを含む50 mlの溶液に、10 gの β -ゼオライトを入れた後、5時間攪拌した後、十分な蒸溜水で洗浄した。以下のパラジウムの担持方法は実施例1と同じ方法を使用した（以下、「1.0 Pd T/BEA」と称する）。乾燥および焼成方法は実施例1と同じ方法で実施した。

【0052】比較例2（湿潤法により製造した触媒との比較）

韓国特許出願第96-0956号の実施例1に記載の湿潤法を利用して β -ゼオライトにパラジウムを担持した。すなわち、10 gの細孔のカサ（体積）に相当する18 mlの28重量%のアンモニア水溶液に、0.165 gの PdCl_2 が溶解された溶液を製造した。細孔が保護されていない β -ゼオライト担体10 gを120℃で2時間乾燥した後、乾燥剤が充填されたデシケーターに

保管して室温まで冷却することによって無水担体を用意した。無水担体に上記の溶液を一滴ずつ加えて担体がやや濡れる時点まで加えた。担持された触媒を120℃で12時間乾燥して、1重量%のパラジウムが担持された β -ゼオライト触媒を製造した（以下、「1.0 Pd CW/BEA」と称する）。乾燥および焼成方法は実施例1と同じ方法で実施した。

【0053】実施例3（白金が担持された β -ゼオライト触媒の製造）

10 パラジウムを含浸する代わりに白金を含浸した以外は実施例1と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔は実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、 PdCl_2 とアンモニア水の代わりに H_2PtCl_6 （0.21 g）を溶解した200 mlの溶液に、10 gの β -ゼオライトを入れ、真空乾燥して1重量%の白金が担持された β -ゼオライト触媒を製造した（以下、「1.0 Pd t/BEA」と称する）。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

20 【0054】実施例4（パラジウムとロジウムとが共に担持された β -ゼオライト触媒の製造）

パラジウムのみを含浸する代わりに20重量%のロジウムと共に含浸した以外は実施例1と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔を実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、0.132 gの PdCl_2 、40 mlの28重量%のアンモニア水と共に0.05 gの $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （Rh 40重量%）を溶解した200 ml溶液に、10 gの β -ゼオライトを入れ、真空乾燥して1重量%のパラジウム-ロジウムが担持された β -ゼオライト触媒を製造した（以下、「0.8 Pd-0.2 Rh B/BEA」と称する）。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

30 【0055】実施例5（白金とロジウムとが共に担持された β -ゼオライト触媒の製造）

パラジウム-ロジウムの代わりに白金-ロジウムを担持した以外は実施例4と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔を実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、0.168 gの H_2PtCl_6 と0.05 gの $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （Rh 40重量%）を溶解した200 ml溶液に、10 gの β -ゼオライトを入れ、真空乾燥して1重量%の白金-ロジウムが担持された β -ゼオライト触媒を製造した（以下、「0.8 Pt-0.2 Rh B/BEA」と称する）。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

40 【0056】実施例6（金とロジウムとが共に担持された β -ゼオライト触媒の製造）

パラジウム-ロジウムの代わりに金-ロジウムを担持した以外は実施例4と同じ方法で触媒を製造した。すなわ

11

ち、ゼオライト細孔を実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、 0.138g の $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 0.05g の $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rh}40$ 重量%)を溶解した 200ml 溶液に、 10g の β -ゼオライトを入れ、真空乾燥して1重量%の金-ロジウムが担持された β -ゼオライト触媒を製造した(以下、「 $0.8\text{Au}-0.2\text{RhB}/\text{BEA}$ 」と称する)。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

【0057】実施例7(セリウムが添加されたパラジウム担持 β -ゼオライト触媒の製造)

実施例1で製造した触媒の酸化力増加のためにセリウムを共に担持した。すなわち、実施例1と同じ方法で製造したパラジウム担持ゼオライト触媒 10g を 0.310g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が溶解された 200ml 溶液に入れ、真空蒸発法で含浸した。最後に、 120°C の乾燥および 550°C の空気中での焼成過程を経て1重量%のセリウムが担持された触媒を製造した(以下、「 $1.0\text{Ce}-1.0\text{RdB}/\text{BEA}$ 」と称する)。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

【0058】実施例8(チタンが添加されたパラジウム担持 β -ゼオライト触媒の製造)

パラジウムの分散度を高めるためにセリウムの代わりに2重量%のチタンを担持して触媒を製造した以外は実施例7と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに 1.18g の $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ が溶解された 200ml のイソプロピルアルコール溶液を作って実施例1で製造した触媒 10g を入れてチタン担持して触媒を製造した(以下、「 $2.0\text{Ti}-1.0\text{RdB}/\text{BEA}$ 」と称する)。乾燥および焼成は実施例1と同じ方法で実施した。

【0059】実施例9(パラジウムがイオン交換されたH-ZSM-5触媒の製造)

パラジウムを含浸する代わりにイオン交換して担持した以外は実施例1と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔は実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、 PdCl_2 (0.330g)と28重量%のアンモニア水(160ml)と共に溶解された 1000ml の溶液に、 10g のH-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)を入れ、常温で12時間攪拌しながら2重量%のパラジウムをイオン交換した(以下、「 $1.0\text{PdB}-\text{I}/\text{MFI}$ 」と称する)。イオン交換された触媒は蒸留水で充分洗浄し、 120°C で12時間乾燥した後、 500°C で5時間、酸素雰囲気下で焼成した。

【0060】比較例3(細孔を保護するための有機化合物の不使用による比較)

H-ZSM-5の細孔をsec-ブチルアルコールで保護しない状態でパラジウムをイオン交換した以外は実施例9と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、 PdCl_2

12

(0.165g)と28重量%のアンモニア水(160ml)と共に溶解された 200ml の溶液に 10g の β -ゼオライトを入れ、真空蒸発法で含浸した(以下、「 $1.0\text{PdC}-\text{I}/\text{MFI}$ 」と称する)。乾燥および焼成は実施例8と同じ方法で実施した。

【0061】実施例10(細孔を保護するための有機化合物間の比較)

ゼオライトの細孔を保護するためのsec-ブチルアルコールの代わりにTPAOHを使用した以外は実施例9と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、細孔を保護するために 50ml の 0.5N のTPAOH溶液に、 10g のH-ZSM-5を入れた後、5時間攪拌した後、充分な蒸留水で洗浄した。以下のパラジウムの担持方法は実施例9と同じ方法で実施した(以下、「 $1.0\text{PdT}/\text{MFI}$ 」と称する)。乾燥および焼成方法は実施例1と同じ方法で実施した。

【0062】実施例11(白金がイオン交換されたH-ZSM-5触媒の製造)

パラジウムの代わりに白金をイオン交換して担持した以外は実施例9と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔は実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、 H_2PtCl_6 (0.21g)を溶解した 1000ml の溶液に、 10g のH-ZSM-5を入れ、常温で12時間攪拌しながら1重量%の白金をイオン交換した(以下、「 $1.0\text{PdB}-\text{I}/\text{MFI}$ 」と称する)。イオン交換された触媒は実施例9と同じ方法で洗浄、乾燥および焼成した。

【0063】実施例12(金がイオン交換されたH-ZSM-5触媒の製造)

パラジウムの代わりに白金をイオン交換して担持した以外は実施例9と同じ方法で触媒を製造した。すなわち、ゼオライト細孔は実施例1と同じ方法であるsec-ブチルアルコールで保護した状態で、 0.172g の $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が溶解された $1,000\text{ml}$ の溶液に、 10g のH-ZSM-5を入れ、常温で12時間攪拌しながら1重量%の金をイオン交換した(以下、「 $1.0\text{AuB}-\text{I}/\text{MFI}$ 」と称する)。イオン交換された触媒は実施例9と同じ方法で洗浄、乾燥および焼成した。

【0064】試験例1(触媒活性度の評価)

実施例1~12および比較例1~3により製造した触媒の脱窒効率、すなわち、 NO_x 除去率を測定した。

【0065】(触媒活性度の評価方法)触媒 0.30g を、外径 1.2cm 、長さ 70cm の石英管反応器に充填し、温度調節器を備えた電気炉で反応活性を測定した。すべての触媒は反応前に水素で、 200°C で6時間前処理したのち、同じ温度で $150\text{ml}/\text{分}$ の流速でヘリウムを流入しながら2時間維持した後、室温まで冷却した。触媒活性は、 1500ppm の窒素酸化物、 4500ppm の天然ガスおよび3vol%の酸素からなる混合ガスを $200\text{ml}/\text{分}$ の流速で触媒に流入しながら

測定した。

【0066】触媒の活性度評価は、昇温速度4.5℃/分で、250～700℃の温度範囲で実施し、次の式によって窒素酸化物（NO_x）の転換率（除去率）を計算した。

酸化窒素（NO_x）の除去率（%）＝〔（NO_x流入濃度*（貴金属が含浸されたゼオライト触媒等の脱窒活性）

*度－NO_xの排出濃度）／NO_x流入濃度〕×100

得られた結果を貴金属成分の担持方法で分類して表1および表2に分けて示す。

【0067】

【表1】

	触 媒	NO _x 転換率(%)						
		350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃	650℃
実施例1	1.0Pd/BEA	5.2	17.5	42.5	73.4	53.0	28.9	13.6
比較例1	1.0PdC/BEA	3.7	7.7	15.6	27.8	48.1	37.1	17.3
実施例2	1.0PdT/BEA	20.4	40.8	58.7	68.3	70.6	70.9	50.0
比較例2	1.0PdCW/BEA	2.5	5.3	13.7	26.1	38.1	31.2	19.1
実施例3	1.0PtB/BEA	7.7	18.7	36.6	50.8	51.6	52.5	43.6
実施例4	0.8Pd-0.2RhB/BEA	17.5	53.3	75.3	70.6	61.6	54.0	34.6
実施例5	0.8Pt-0.2RhB/BEA	33.7	64.9	66.0	61.4	44.4	25.4	6.2
実施例6	0.8Au-0.2RhB/BEA	14.2	39.7	54.6	59.4	62.0	54.3	27.1
実施例7	1.0Ce-1.0Pd/BEA	42.2	69.3	81.7	78.6	71.9	54.1	34.1
実施例8	2.0Ti-1.0Pd/BEA	29.1	59.8	78.6	85.3	83.0	74.1	57.1

【0068】

※ ※【表2】

貴金属がイオン交換されたゼオライト触媒等の脱窒活性

	触 媒	NO _x 転換率(%)						
		350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃	650℃
実施例9	1.0PdB-I/MFI	5.2	17.5	42.5	73.4	53.0	28.9	13.6
比較例3	1.0PdC-I/MFI	2.0	4.5	8.7	10.7	17.3	15.2	10.3
実施例10	1.0PdT-I/MFI	20.4	40.8	58.7	68.3	70.6	70.9	50.0
実施例11	1.0PtB-I/MFI	4.9	16.3	35.5	61.7	59.2	43.0	27.2
実施例12	1.0AuB-I/MFI	11.8	23.1	34.8	53.2	52.0	48.8	36.3

【0069】表1および表2では、パラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属が含浸またはイオン交換されたゼオライト触媒およびこれらの触媒にロジウム、チタン、セリウムなどをさらに担持した触媒に対するNO_xの触媒活性を、様々な温度で測定し、比較した。一般的な方法で担持した触媒の場合には、500～600℃で最大の触媒活性を示すが、担体であるゼオライト細孔を有機化合物で保護した状態でパラジウム、白金、金などの貴金属成分を担持した場合には、反応温度が低く触媒活性も優れていることがわかる。

【0070】本発明では天然ガスによる窒素酸化物の触媒活性を高めるために、担体の細孔を有機化合物で保護した状態でパラジウムや金属酸化物を担持する製造方法を提示している。実施例1および5～8の触媒は、比較例1および2の触媒よりも優れた脱窒効率を示した。★

★なわち、細孔を保護した担体にパラジウムを担持した触媒は3%の酸素雰囲気下、450℃、GHSV＝30, 000h⁻¹で少なくとも75%の窒素酸化物の除去率を示した。

【0071】

【発明の効果】本発明の方法により製造した触媒において、担体の細孔を保護した状態で貴金属成分を担持すると、酸化活性が優れた貴金属成分がゼオライト担体の表面に存在するので、天然ガスの酸化が低い温度で行なわれるようになり、脱窒効率が改善されるものと解釈される。したがって、本発明の方法により製造した脱窒触媒は、ガスタービンやボイラーなどのような固定源およびリンバーン自動車のような移動源から発生する過剰の酸素雰囲気ガスの排気ガスを浄化するに非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者	バク ヨンギ 大韓民国、デジョンガンヨクシ、ソグ、ウ オルピョンドン、ファンシルアパート107 -401	Fターム(参考)	3G091 AA02 AA06 AA12 AB05 BA14 BA39 CA18 FB10 GB01W GB04W GB05W GB06W GB07W GB09X GB10W GB19X
(72)発明者	イ ジンウ 大韓民国、デジョンガンヨクシ、ユソン グ、ウォウンドン99、ハンビットアパート 126-1205	4D048	AA06 AB02 BA07X BA07Y BA11X BA11Y BA18X BA18Y BA19X BA19Y BA23X BA23Y BA30X BA30Y BA31X BA31Y BA33X BA33Y BA34X BA34Y
(72)発明者	イ チョルウィ 大韓民国、デジョンガンヨクシ、ユソン グ、シンソンドン153、ラッキーハナアパ ート107-603	4G069	AA03 AA08 BA04A BA04B BA07A BA07B BB04A BB04B BB08B BC33A BC33B BC38A BC38B BC43A BC43B BC50A BC50B BC54A BC54B BC71A BC71B BC72A BC72B BC74A BC74B BC75A BC75B BD12B BE06A BE06B BE14A BE14B CA08 CA13 CD04 FA02 FB13 FB18 FB20 FB30
(72)発明者	ジャン ジョンサン 大韓民国、デジョンガンヨクシ、ソグ、キ ュジョンドン418、ハンシンアパート102- 508		
(72)発明者	ジョ ジョングッ 大韓民国、ソウルトッピョルシ、ヨンドン ポク、ヨイドドン、スジョンアパートB- 1008		